

**159. Wilhelm Schlenk, Julius Renning und Georg Racky:
Über das Hexaphenyl-silicoäthan und einige Biphenyl-Substitutionsprodukte des gewöhnlichen Äthans und Äthylens.**

(7. Mitteilung über »Triarylmethyle«.)

[Aus dem Chem. Labor. der Kgl. Bayr. Akad. der Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. April 1911.)

Hexaphenyl-silicoäthan. (Renning.)

Die mancherlei Analogien, welche zwischen der Natur des Kohlenstoffs und des Siliciums bestehen, veranlaßten uns zu einer Untersuchung darüber, ob es möglich ist, eine dem Triphenylmethyl entsprechende Verbindung $(C_6H_5)_3Si$ mit dreiwertigem Silicium darzustellen.

Zu diesem Zweck suchten wir in Anlehnung an die bekannten Darstellungsweisen des Triphenylmethyls durch Einwirkung verschiedener Metalle auf Triphenyl-silicylechlorid, $(C_6H_5)_3SiCl$, das Chlor aus letztgenannter Verbindung herauszunehmen. Dabei begegneten wir zunächst insofern Schwierigkeiten, als alle diejenigen Metalle, welche sich zur Darstellung von Triphenylmethyl bewährt haben, mit dem Triphenylsilicylechlorid weder in der Kälte, noch in der Wärme reagierten. So blieben metallisches Zink, Magnesium (auch aktiviertes) und Kupferpulver selbst bei längerem Kochen mit der hochsiedenden Lösung des Chlorids in Xylol ohne jegliche Einwirkung. Die erwünschte Reaktion trat erst ein, als wir metallisches Natrium auf die Lösung von Triphenylsilicylechlorid in einem indifferentem Lösungsmittel in der Hitze einwirken ließen.

Wir kochten dementsprechend eine Lösung von 5 g Triphenylsilicylechlorid in 150—200 ccm Xylol mit 2—3 g metallischem Natrium unter häufigem Umschütteln etwa zwei Stunden in einer trocknen Stickstoff-Atmosphäre am Rückflußkühler und filtrierten dann die farblose Lösung heiß ab. Aus dem Filtrat schied sich beim Erkalten in reichlicher Menge eine Substanz in schön ausgebildeten Krystallen (dünne Prismen mit schrägen Endflächen) aus, welche ihrer Zusammensetzung nach als Analogon des Triphenylmethyls oder aber des Hexaphenyläthans anzusprechen ist.

0.0895 g Sbst.: 0.2726 g CO_2 , 0.0499 g H_2O . — 0.1201 g Sbst.: 0.3674 g CO_2 , 0.0669 g H_2O .

$C_{18}H_{15}Si$ oder $C_{36}H_{30}Si_2$. Ber. C 83.39, H 5.79.
Gef. » 83.07, 83.4, » 6.19, 6.2.

Die Verbindung schmilzt sehr hoch (bei ca. 354°). Sie ist in allen gebräuchlichen Lösungsmitteln in der Wärme sehr schwer löslich (am leichtesten in siedendem Xylol), in der Kälte so gut wie unlöslich.

Diese geringe Löslichkeit machte die Ausführung einer Molekulargewichtsbestimmung unmöglich. Doch zeigt das Resultat des folgenden Versuches, daß die Verbindung nicht als ein Analogon des Triphenylmethyls, sondern als ein solches des Hexaphenyläthans anzusprechen ist, dem aber im Gegensatz zu letzterem die Fähigkeit zur Spaltung in die freien Radikale vollkommen fehlt. Als wir nämlich eine Lösung der Verbindung in Xylol eine halbe Stunde lang unter beständigem Einleiten von Sauerstoff am Rückflußkühler erhitzen und die vollkommen farblose Flüssigkeit dann erkalten ließen, schied sich das Ausgangsmaterial ganz unverändert wieder ab. Wenn die Lösung das freie Triphenylsilicyl-Radikal enthalten hätte, so hätte sich unter diesen Verhältnissen wohl ein Peroxyd bilden müssen.

Aus der Beständigkeit des Hexaphenyl-silicoäthans läßt sich folgern, daß der gesamte Valenzgehalt des Siliciumatoms größer ist, als der des Kohlenstoffatoms. Dem Siliciumatom verbleibt nach Bindung von drei Phenylgruppen noch genügend Valenzkraft, sich durch seine vierte Valenz mit einem zweiten Triphenyl-silicyl-Rest in normaler, fester Bindung zu vereinigen.

Das zur Darstellung des Hexaphenyl-silicoäthans verwendete Triphenyl-silicylchlorid erhielten wir aus dem nach Dilthey¹⁾ dargestellten Triphenylsilicol. Wir kochten 7 g Triphenylsilicol mit 50 g Acetylchlorid zwei Stunden lang am Rückflußkühler, fügten dann 5 g Phosphorpentachlorid hinzu und kochten wiederum eine Stunde lang. Dann destillierten wir das Acetylchlorid auf dem Wasserbad ab und versetzten den Rückstand mit Gasolin. Es schied sich dann die Verbindung rein in farblosen Krystallen ab, die durch Umkrystallisieren aus Gasolin gereinigt wurden. Schmp. 110° (unscharf). Nach Marsden und Kipping²⁾ 110—111°.

0.1412 g Sbst.: 0.0177 g Cl.

$C_{18}H_{15}ClSi$. Ber. Cl 12.05. Gef. Cl 12.4.

Das Triphenyl-silicylchlorid wurde von Kipping und Lloyd³⁾ durch Kochen des Silicols mit Acetylchlorid ohne Zusatz von Phosphorpentachlorid erhalten. Uns ist es nicht gelungen, auf diese Weise reines Triphenyl-silicylchlorid darzustellen; vielmehr ergaben die Chlorbestimmungen der so erhaltenen Produkte, die in Übereinstimmung mit den Angaben von Kipping und Martin schon bei 88—89° schmolzen, stets viel zu niedrige Werte.

Das Triphenyl-silicylchlorid ist sehr empfindlich gegen Feuchtigkeit. Es zeigt im Verhalten wenig Analogie mit Triphenyl-chlorme-

¹⁾ B. 87, 1140 [1904].

²⁾ Soc. 93, 208 [1908].

³⁾ Soc. 79, 448 [1901].

than, gibt keine gefärbten Doppelverbindungen und bleibt auch in Berührung mit Phenol farblos.

Natriumverbindung des Triphenylsilicols. Das Triphenylsilicol gibt viel leichter eine Natriumverbindung als das Triphenylcarbinol. Man erhält diese Natriumverbindung, wenn man eine Lösung von 2 g Silicol in Toluol mit metallischem Natrium eine Stunde lang unter Überleiten von trockenem Stickstoff am Rückflußkühler kocht. Aus der heiß filtrierten Lösung scheidet sich das reine Triphenylsilicolat in schönen Kryställchen aus.

Zur Analyse wurde die alkoholische Lösung der Verbindung mit einem Überschuß von $\frac{1}{10}$ -n. Salzsäure versetzt und kurze Zeit erwärmt. Der Überschuß an Salzsäure wurde zurücktitriert. Es ergab sich ein Gehalt von 7.38% Na (ber. 7.72%).

Auffällig ist, daß die Verbindung in siedendem Toluol und Xylol löslich ist, während sich die Natriumverbindung des Triphenylcarbinols darin als unlöslich erwies.

symm. Tetra-biphenyl-äthan, *symm.* Tetra-biphenyl-äthylen (Racky).

Nach unseren Erfahrungen steigert die Einführung von Biphenylresten an Stelle von Phenylresten in das Hexaphenyläthan in hohem Maße die Neigung zur Dissoziation dieser Verbindung in freie Triarylmethyle. Es schien uns deshalb interessant, zu untersuchen, ob das Tetra-biphenyl-äthan gleich dem Tetraphenyläthan ein stabiler Kohlenwasserstoff ist, oder ob es nicht wegen seiner Belastung mit Biphenyl-Resten zur Spaltung und Bildung von freiem Dibiphenylmethyl neigt. Als Resultat unserer diesbezüglichen Untersuchung, in deren Kreis wir auch das *symm.* Tetra-biphenyl-äthylen zogen, ergab sich, daß für eine derartige Spaltung des Tetrabiphenyl-äthans und -äthylens keine Anzeichen vorhanden sind.

Tetra-biphenyl-äthan, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH \cdot CH(C_6H_4 \cdot C_6H_5)_2$. Zur Darstellung dieser Verbindung kochten wir die Lösung von 2 g Di-biphenyl-brommethan (Darst. s. unten) in 80 ccm Xylol eine halbe Stunde lang mit 5 g Kupferbronze am Rückflußkühler. Die Lösung, welche dabei vollkommen farblos blieb, wurde heiß filtriert; beim Erkalten schied sie das Tetra-biphenyl-äthan in Form kurzer Prismen aus der Lösung aus. Die Verbindung schmilzt bei 276—279°. Sie ist ziemlich löslich in siedendem Benzol und Xylol; aus diesen Lösungsmitteln erhält man sie mit 1 Mol. Krystallbenzol bzw. -xylol. In Alkohol ist die Substanz fast ganz unlöslich. Mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man keine Farbenreaktion.

0.7344 g der aus Benzol umkrystallisierten Substanz verloren beim Trocknen (bei 160°) 0.0721 g Benzol. Ber. für 1 Mol. Krystallbenzol 10.92%, gef. 9.91%.

0.1675 g Sbst.: 0.5750 g CO₂, 0.0899 g H₂O.

C₅₀H₃₈. Ber. C 94.04, H 5.96.

Gef. » 93.63, » 5.98.

Die Lösungen der Substanz in hochsiedenden Lösungsmitteln (Benzoesäureester) bleiben auch beim Kochen vollkommen farblos und entfärben Jod nicht. In die siedende Lösung in Xylol wurde bei einem Versuch längere Zeit Sauerstoff eingeleitet. Beim Erkalten schied sich das Tetra-biphenyl-äthan unverändert wieder ab. Daraus läßt sich schließen, daß die Verbindung auch bei hoher Temperatur in Lösung nicht dissoziiert ist.

Tetra-biphenyl-äthylen, (C₆H₅.C₆H₄)₂C:C(C₆H₄.C₆H₅)₂. Die Verbindung wird erhalten, wenn man Di-biphenyl-brommethan einige Zeit (bis zum Aufhören der Bromwasserstoff-Entwicklung) ein wenig über seinen Schmelzpunkt erhitzt und das Reaktionsprodukt dann aus siedendem Xylol oder Nitrobenzol umkrystallisiert. Die Substanz krystallisiert in schwach gelben Nadeln vom Schmp. 330°. Sie ist in allen Lösungsmitteln sehr schwer löslich.

0.2260 g Sbst.: 0.7815 g CO₂, 0.1171 g H₂O.

C₅₀H₃₈. Ber. C 94.33, H 5.66.

Gef. » 94.31, » 5.76.

Da die gelbe Farbe der Verbindung uns auffällig erschien, so haben wir versucht, durch häufiges Umkrystallisieren die Substanz in farblosem Zustand zu erhalten. Die Färbung änderte sich dabei aber durchaus nicht; wir müssen deshalb der Verbindung die hellgelbe Farbe doch als Eigenfarbe zuschreiben.

Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt die Verbindung keine Farbenreaktion; Brom wird von ihr auch in der Hitze nicht addiert. — Anzeichen einer Spaltung der Verbindung in der Hitze fanden wir auch bei dieser Verbindung nicht.

Di-biphenyl-brommethan, (C₆H₅.C₆H₄)₂CHBr. Zur Darstellung dieser Verbindung, welche uns als Ausgangsmaterial für die beiden oben beschriebenen Körper diente, ließen wir zu geschmolzenem Di-biphenyl-methan¹⁾ bei 185—195° die berechnete Menge Brom (1 Mol.) zutropfen. Die nach dem Erkalten erstarrte Schmelze wurde aus einem Benzol-Ligroin-Gemisch umkrystallisiert. Farblose Blättchen vom Schmp. 143°. Leicht löslich in Benzol, schwerer in Ligroin.

¹⁾ Weiler, B. 7, 1188 [1874].

0.2113 g Sbst.: 0.1024 g AgBr.

$C_{25}H_{19}Br$. Ber. Br 20.05. Gef. Br 20.62.

Das Di-biphenyl-brommethan gibt mit konzentrierter Schwefelsäure eine intensive Färbung, welche in dünner Schicht tiefblau, in dickerer Schicht rot erscheint. Es geht durch Erwärmen seiner Lösung in Aceton mit etwas Kalilauge über in das entsprechende Hydrol, $(C_6H_5 \cdot C_6H_4)_2CH.OH$, eine aus Alkohol in sechsseitigen Blättchen oder Nadeln vom Schmp. 150° krystallisierende Substanz, welche genau dieselbe Färbung mit Schwefelsäure gibt, wie das Di-biphenyl-brommethan.

0.1968 g Sbst.: 0.6479 g CO_2 , 0.1066 g H_2O .

$C_{25}H_{20}O$. Ber. C 89.46, H 5.95.

Gef. » 89.79, » 6.02.

160. Wilhelm Schlenk und Tobias Weickel: Ueber die Metallverbindungen der Diarylketone.

[Aus dem Chem. Laborat. der Kgl. Bayr. Akad. d. Wissensch. zu München.]

(Eingegangen am 12. April 1911.)

Vor längerer Zeit haben E. Beckmann und Th. Paul¹⁾ eine Untersuchung über das Verhalten von Ketonen und Aldehyden gegen Natrium bei Gegenwart indifferenten Lösungsmittel veröffentlicht. Sie fanden dabei unter anderem, daß Diarylketone (Benzophenon, Phenyl- α -naphthylketon) mit metallischem Natrium stark gefärbte Verbindungen liefern, die außerordentlich empfindlich sind gegen Sauerstoff. Zur Charakterisierung dieser Natriumverbindungen studierten sie deren Verhalten gegen Wasser und gegen Kohlendioxyd.

Die merkwürdigen Beobachtungen, welche Beckmann und Paul in ihrer interessanten Abhandlung mitteilen, erregten unser besonderes Interesse, weil sie uns vermuten ließen, daß hier eine neue Klasse von Verbindungen mit dreiwertigem Kohlenstoff vorliegt. Wir haben das Studium dieser Metallverbindungen deshalb wieder aufgenommen und bringen, um uns eine ruhige weitere Bearbeitung des Gegenstandes nach diesem Gesichtspunkt hin zu sichern, heute eine kurze Mitteilung über die bisherigen Ergebnisse unserer Arbeit. Eine ausführlichere Abhandlung, besonders auch über den experimentellen Teil der Arbeit, werden wir veröffentlichen, sobald unsere Untersuchungen ganz zum Abschluß gelangt sind.

¹⁾ A. 266, 1 [1891].